

553,037

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
25. November 2004 (25.11.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/101638 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C08G 18/08**,
18/75, 18/24, 18/48, 18/42, 18/66

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/004819

(22) Internationales Anmeldedatum:
6. Mai 2004 (06.05.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
103 22 266.9 16. Mai 2003 (16.05.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **LICHT, Ulrike**
[DE/DE]; Plauener Weg 26, 68309 Mannheim (DE).
DEUTRICH, Susanne [DE/DE]; An der alten Kirche 14,
48165 Münster (DE). **RINK, Heinz-Peter** [DE/DE]; Lo-
höfenerweg 44, 48153 Münster (DE). **LÖCKEN, Wilma**
[DE/DE]; Am Hämken 8, 45721 Haltern (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF AKTIENGE-
SELLSCHAFT**; 67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT,
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- mit geänderten Ansprüchen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: SELF-EMULSIFYING AQUEOUS POLYURETHANE DISPERSIONS

(54) Bezeichnung: SELBSTEMULGIERENDE WÄSSRIGE POLYURETHANDISPERSIONEN

(57) Abstract: The invention relates to self-emulsifying aqueous primary dispersions containing polyurethane, to a method for the production thereof, and to the use of the same.

(57) Zusammenfassung: Selbstemulgierende wässrige Primärdispersionen, die Polyurethan enthalten, Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung.



WO 2004/101638 A1

Selbstemulgierende wäßrige Polyurethandispersionen

Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft selbstemulgierende wäßrige Primärdispersionen, die Polyurethan enthalten. Außerdem betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung dieser Primärdispersionen sowie deren Verwendung.

10 Aus dem Stand der Technik ist bekannt, daß ionische Polyurethandispersionen für Lacke, Imprägnierungen, Beschichtungen für Textil, Papier, Leder und Kunststoffe geeignet sind. Ebenso sind zahlreiche wäßrige Polyurethan-Klebstoffe bekannt. Die ionische Gruppe trägt hierbei nicht nur zur Wasserdispergierbarkeit bei, sie ist auch ein wichtiger Bestandteil des Rezepts zur Erzeugung von ionischen Wechselwirkungen, die die mechanischen Eigenschaften beeinflussen. Die Herstellung erfolgt bei diesem Stand
15 der Technik nach dem Acetonverfahren oder Prepolymermischverfahren.

Nachteilig ist, daß solche Verfahren aufwendig und teuer sind, insbesondere wenn Lösemittel verwendet werden. Außerdem handelt es sich bei den Reagenzien, mit denen die hydrophilen Gruppen eingeführt werden, um teure Spezialchemikalien.

20

In der deutschen Offenlegungsschrift DE-A1 198 25 453 sind z.B. Dispersionen beschrieben, die Polyurethane enthalten. Hierbei handelt es sich um sogenannte selbst-dispergierbare Polyurethane, wobei die Selbstdispergierbarkeit durch Einbau ionisch- oder nicht ionisch-hydrophiler Gruppen erreicht wird. Die betreffenden Dispersionen
25 werden zur Imprägnierung von Kunstleder eingesetzt.

Aus der WO 00/29465 ist bekannt, daß es möglich ist, Isocyanat und Hydroxylverbindung in wäßrigen Miniemulsionen zu Polyurethanen umzusetzen. Es werden jedoch keine Zusammensetzungen beschrieben, die es erlauben würden, wäßrige Beschichtungen oder Klebstoffe herzustellen.
30

WO 02/64657 beschreibt PU Minidispersionen mit bestimmten Diolen, mit denen eine Umsetzung zu Polyurethan ohne den Zwischenschritt der Herstellung eines Präpolymers erreicht werden kann. Die dort beschriebenen Zusammensetzungen genügen
35 jedoch nicht den Anforderungen an die Dispergierbarkeit.

Aus dem Stand der Technik sind ferner Polyurethanbeschichtungsstoffe ohne hydrophile Gruppen mit oder ohne Lösemittel bekannt. Diese weisen aber Nachteile im Vergleich zu den beschriebenen Dispersionen auf. Insbesondere sind die ökologischen
40 Probleme des Einsatzes von Lösemitteln oder freiem Isocyanat zu berücksichtigen. Nachteilig sind ferner die im Vergleich zu den Dispersionen niedrigeren Molmassen.

Hinzu kommt, daß bei der Umsetzung von Isocyanat in wäßrige Umgebung immer Verluste durch Harnstoffbildung auftreten, die es unmöglich machen, bekannte Rezept eines hydrophoben Polyurethans direkt zu übernehmen.

- 5 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es nunmehr, ohne Aufwand hoher Scherkräfte feinteilige Primärdispersionen, die Polyurethan enthalten, zur Verfügung zu stellen, die sowohl eine feine Emulgierbarkeit der Rohstoffe als auch eine Dispergierbarkeit der Produkte ermöglichen.
- 10 Diese erfindungsgemäße Aufgabe wird gelöst durch wäßrige Primärdispersion, enthaltend mindestens ein Polyurethan, erhältlich durch Umsetzung
- a) mindestens eines Polyisocyanats,
 - b1) mindestens eines Polyols, das die Struktureinheit $[-CH_2-CH_2-O-]$ ein- oder
- 15 mehrfach aufweist,
- b2) gegebenenfalls mindestens eines Polyols, das ein anderes als b1) ist,
 - b3) gegebenenfalls mindestens einer Verbindung, die mindestens zwei gegenüber Isocyanat reaktive Gruppen, ausgewählt aus Thiol-, primären und sekundären Aminogruppen, aufweist,
- 20 b4) gegebenenfalls mindestens ein monofunktionelles Monomer mit einer gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppe und
- c) gegebenenfalls mindestens eine ionische oder potentiell ionische Aufbaukomponente,
- 25 dadurch gekennzeichnet, daß
- der Anteil der Struktureinheiten $[-CH_2-CH_2-O-]$, berechnet mit 42 g/mol, an dem Polyol b1) von 10 bis 90 Gew% ausmacht und
- an der Summe der Komponenten a) + b1) + b2) + b3) + b4) + c) mindestens 3 Gew.-% ausmacht.
- 30
- In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung beträgt das Verhältnis von Isocyanatgruppen (a) zu isocyanatreaktiven Gruppen (b) 0,8:1 bis 3:1, vorzugsweise 0,9:1 bis 1,5:1, besonders bevorzugt 1:1.
- 35 Als Komponente a) kommen beispielsweise aliphatische, aromatische und cycloaliphatische Di- und Polyisocyanate mit einer NCO Funktionalität von mindestens 1,8, bevorzugt 1,8 bis 5 und besonders bevorzugt 2 bis 4 in Frage, sowie deren Isocyanurate, Biurete, Allophanate und Uretidione.

Bei den Diisocyanaten handelt es sich bevorzugt um Isocyanate mit 4 bis 20 C-Atomen. Beispiele für übliche Diisocyanate sind aliphatische Diisocyanate wie Tetramethylenendiisocyanat, Hexamethylenendiisocyanat(1,6-Diisocyanatohexan), Octamethylenendiisocyanat, Decamethylenendiisocyanat, Dodecamethylenendiisocyanat, Tetradecamethylenendiisocyanat, Derivate des Lysindiisocyanates, Tetramethylxylylenendiisocyanat, Trimethylhexandiisocyanat oder Tetramethylhexandiisocyanat, cycloaliphatische Diisocyanate wie 1,4-, 1,3- oder 1,2-Diisocyanatocyclohexan, 4,4'- oder 2,4'-Di(isocyanatocyclohexyl)methan, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-(isocyanatomethyl)cyclohexan(Isophorondiisocyanat), 1,3- oder 1,4-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan oder 2,4-, oder 2,6-Diisocyanato-1-methylcyclohexan sowie aromatische Diisocyanate wie 2,4- oder 2,6-Toluylendiisocyanat und deren Isomerengemische, m- oder p-Xylylenendiisocyanat, 2,4'- oder 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan und deren Isomerengemische, 1,3- oder 1,4-Phenylendiisocyanat, 1-Chlor-2,4-phenylendiisocyanat, 1,5-Naphthylendiisocyanat, Diphenyl-4,4'-diisocyanat, 4,4'-Diisocyanato-3,3'-dimethyldiphenyl, 3-Methyldiphenylmethan-4,4'-diisocyanat, Tetramethylxylylenendiisocyanat, 1,4-Diisocyanatobenzol oder Diphenylether-4,4'-diisocyanat.

Es können auch Gemische der genannten Diisocyanate vorliegen.

Bevorzugt sind aliphatische und cycloaliphatische Diisocyanate, besonders bevorzugt sind Isophorondiisocyanat, Tetramethylxylylenendiisocyanat (m-TMXDI) und 1,1-Methylenbis-[4-isocyanato]-cyclohexan (H₁₂MDI).

Als Polyisocyanate kommen Isocyanuratgruppen aufweisende Polyisocyanate, Uretdiendiisocyanate, Biuretgruppen aufweisende Polyisocyanate, Urethan- oder Allophanatgruppen aufweisende Polyisocyanate, Oxadiazintriengruppen enthaltende Polyisocyanate, Uretonimin-modifizierte Polyisocyanate von geradlinigen oder verzweigten C₄-C₂₀-Alkylendiisocyanaten, cycloaliphatischen Diisocyanaten mit insgesamt 6 bis 20 C-Atomen oder aromatischen Diisocyanaten mit insgesamt 8 bis 20 C-Atomen oder deren Gemische in Betracht.

Die einsetzbaren Di- und Polyisocyanate haben bevorzugt einen Gehalt an Isocyanatgruppen (berechnet als NCO, Molekulargewicht = 42) von 10 bis 60 Gew% bezogen auf das Di- und Polyisocyanat(gemisch), bevorzugt 15 bis 60 Gew% und besonders bevorzugt 20 bis 55 Gew%.

Bevorzugt sind aliphatische bzw. cycloaliphatische Di- und Polyisocyanate, z.B. die vorstehend genannten aliphatischen bzw. cycloaliphatischen Diisocyanate, oder deren Mischungen.

Weiterhin bevorzugt sind

- 1) Isocyanuratgruppen aufweisende Polyisocyanate von aromatischen, aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Diisocyanaten. Besonders bevorzugt sind hierbei die entsprechenden aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Isocyanato-Isocyanurate und insbesondere die auf Basis von Hexamethyldiisocyanat und Isophorondiisocyanat. Bei den dabei vorliegenden Isocyanuraten handelt es sich insbesondere um Tris-isocyanatoalkyl- bzw. Tris-isocyanatocycloalkyl-Isocyanurate, welche cyclische Trimere der Diisocyanate darstellen, oder um Gemische mit ihren höheren, mehr als einen Isocyanurating aufweisenden Homologen. Die Isocyanato-Isocyanurate haben im allgemeinen einen NCO-Gehalt von 10 bis 30 Gew.-%, insbesondere 15 bis 25 Gew.-% und eine mittlere NCO-Funktionalität von 3 bis 4,5.
- 2) Urettdiisocyanate mit aromatisch, aliphatisch und/oder cycloaliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen, vorzugsweise aliphatisch und/oder cycloaliphatisch gebundenen und insbesondere die von Hexamethyldiisocyanat oder Isophorondiisocyanat abgeleiteten. Bei Urettdiisocyanaten handelt es sich um cyclische Dimerisierungsprodukte von Diisocyanaten. Die Urettdiisocyanate können in den erfindungsgemäßen Zubereitungen als alleinige Komponente oder im Gemisch mit anderen Polyisocyanaten, insbesondere den unter 1) genannten, eingesetzt werden.
- 3) Biuretgruppen aufweisende Polyisocyanate mit aromatisch, cycloaliphatisch oder aliphatisch gebundenen, bevorzugt cycloaliphatisch oder aliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen, insbesondere Tris(6-isocyanatohexyl)biuret oder dessen Gemische mit seinen höheren Homologen. Diese Biuretgruppen aufweisenden Polyisocyanate weisen im allgemeinen einen NCO-Gehalt von 18 bis 22 Gew.-% und eine mittlere NCO-Funktionalität von 3 bis 4,5 auf.
- 4) Urethan- und/oder Allophanatgruppen aufweisende Polyisocyanate mit aromatisch, aliphatisch oder cycloaliphatisch gebundenen, bevorzugt aliphatisch oder cycloaliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen, wie sie beispielsweise durch Umsetzung von überschüssigen Mengen an Hexamethyldiisocyanat oder an Isophorondiisocyanat mit mehrwertigen Alkoholen wie z.B. Trimethylolpropan, Neopentylglykol, Pentaerythrit, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 1,3-Propandiol, Ethylenglykol, Diethylenglykol, Glycerin, 1,2-Dihydroxypropan oder deren Gemischen erhalten werden können. Diese Urethan- und/oder Allophanatgruppen

aufweisenden Polyisocyanate haben im allgemeinen einen NCO-Gehalt von 12 bis 20 Gew.-% und eine mittlere NCO-Funktionalität von 2,5 bis 3.

5) Oxadiazinriongruppen enthaltende Polyisocyanate, vorzugsweise von Hexamethylenendiisocyanat oder Isophorondiisocyanat abgeleitet. Solche Oxadiazinriongruppen enthaltenden Polyisocyanate sind aus Diisocyanat und Kohlendioxid herstellbar.

6) Uretonimin-modifizierte Polyisocyanate.

Die Polyisocyanate 1) bis 6) können im Gemisch, gegebenenfalls auch im Gemisch mit Diisocyanaten, eingesetzt werden.

Als Reaktionspartner der Polyisocyanate a) werden Verbindungen b) mit gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppen eingesetzt, die erfindungsgemäß unterteilt werden in b1) bis b4), wobei b2), b3) und b4) optional sind.

Beispielsweise geeignete gegenüber isocyanat reaktive Gruppen sind Hydroxyl-, Thiol- sowie primäre und sekundäre Aminogruppen. Vorzugsweise werden hydroxylgruppenhaltige Verbindungen oder Monomere, b1) und gegebenenfalls b2), verwendet. Daneben können auch noch Verbindungen b3) verwendet werden, die mindestens zwei gegenüber Isocyanat reaktive Gruppen aufweisen, ausgewählt aus Thiol-, primären und sekundären Aminogruppen.

Geeignete Verbindungen b1) sind solche Polyole, die Struktureinheit $[-CH_2-CH_2-O-]_w$ ein oder mehrfach aufweisen, wobei der Anteil der Struktureinheiten $[-CH_2-CH_2-O-]$, berechnet mit 42 g/mol, an dem Polyol b1) einen Gewichtsanteil von 10 bis 90 Gew%, bevorzugt von 10 bis 50 und besonders bevorzugt von 12 – 35 Gew% ausmacht.

Darin bedeutet w eine positive ganze Zahl von 1 bis 200, bevorzugt 2 bis 200, besonders bevorzugt 5 bis 100, ganz besonders bevorzugt 10 bis 100 und insbesondere 20 bis 50.

Bevorzugt weisen die Verbindungen b1) ein Molgewicht von mindestens 500 g/mol auf, besonders bevorzugt von 800 bis 5000 g/mol.

Bei den Polyolen b1) handelt es sich bevorzugt um gemischt-alkoxylierte Polyole, bei denen ein geeignetes Startmolekül mit Ethylenoxid und mindestens einem weiteren Alkylenoxid alkoxyliert wird.

Startmoleküle sind beispielsweise Wasser, Neopentylglykol, Hydroxypivalinsäureneopentylglykolester, 2-Ethyl-1,3-Propandiol, 2-Methyl-1,3-Propandiol, 3-Ethyl-1,5-pentandiol, 3-Methyl-1,5-pentandiol, 2-Ethyl-1,3-Hexandiol, 2,4-Diethyl-oktan-1,3-diol, Hydrochinon, Bisphenol A, Bisphenol F, Bisphenol B, Bisphenol S, 2,2-Bis(4-hydroxy-

5 cyclohexyl)propan, 1,1-, 1,2-, 1,3- und 1,4-Cyclohexandimethanol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cyclohexandiol, 1,2-Propandiol, Ethylenglykol, 2,2-Dimethyl-1,2-Ethandiol, 1,3-Propan-

diol, 1,2-Butandiol, 1,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 1,8-Octandiol, Trime-

thylolbutan, Trimethylolpropan, Trimethylolethan, Pentaerythrit, Glycerin, Ditrime-

thylolpropan, Dipentaerythrit, Sorbit, Mannit, Diglycerol, Threit, Erythrit, Adonit (Ribit),

10 Arabit (Lyxit), Xylit, Dulcit (Galactit), Maltit oder Isomalt.

Alkylenoxide sind beispielsweise Propylenoxid, *iso*-Butylenoxid, Vinyloxiran und/oder Styroloxid, bevorzugt sind Propylenoxid und/oder *iso*-Butylenoxid, besonders bevor-

zugt ist Propylenoxid.

15

In Betracht kommen ferner Glycidylether aliphatischer oder aromatische Polyole. Der-

artige Produkte werden im Handel in großer Zahl angeboten. Besonders bevorzugt

sind Polyglycidylverbindungen vom Bisphenol A-, -F- oder -B-Typ, deren vollständig

hydrierte Derivate und Glycidylether mehrwertiger Alkohole, z.B. des 1,4-Butandiol,

20 1,4-Cyclohexandimethanol, Neopentylglykol, des 1,6-Hexandiol, des Glycerin, Trime-

thylolpropan und des Pentaerythrit. Beispiele für derartige Polyepoxidverbindungen

sind Epikote[®] 812 (Epoxidwert: ca. 0,67 mol/100g) und Epikote[®] 828 (Epoxidwert:

ca. 0,53 mol/100g), Epikote[®] 1001, Epikote[®] 1007 und Epikote[®] 162 (Epoxidwert:

ca. 0,61 mol/100g) der Firma Resolution Performance Products, Rütapox[®] 0162 (Epo-

25 xidwert: ca. 0,58 mol/100g), Rütapox[®] 0164 (Epoxidwert: ca. 0,53 mol/100g) und Rütapox[®] 0165 (Epoxidwert: ca. 0,48 mol/100g) der Firma Bakelite AG, Araldit[®] DY 0397 (Epoxidwert: ca. 0,83 mol/100g) der Firma Vantico AG.

Bevorzugt sind Bisphenol-A-diglycidylether, 1,4-Butandiol-diglycidylether, Trimethy-

30 lolpropantriglycidylether und Pentaerythrittetraglycidylether.

Die Alkylenoxide können im Gemisch in der Alkoxylierung eingesetzt werden, so daß ein statistisches Copolymer entsteht, oder bevorzugt können die reinen Alkylenoxide aufeinanderfolgend eingesetzt werden, so daß ein Block-Copolymer entsteht. Beson-

35 ders bevorzugt ist ein Block-Copolymer, bei dem als letzter Alkoxylierungsschritt Ethy-

lenoxid eingesetzt wird, so daß das Polyol b1) mindestens eine primäre Alkoholgruppe als endständige Struktureinheit -CH₂-O-H aufweist, ganz besonders bevorzugt weist es zwei derartige endständige Struktureinheiten auf.

Bei den Polyolen b1) kann es sich auch um einen Polyesterpolyole handeln, die durch Umsetzung von mindestens einem zwei- oder mehrwertigen Alkohol mit mindestens einer zwei- oder mehrwertigen Carbonsäure erhalten werden. Anstelle der freien Polycarbonsäuren können auch die entsprechenden Polycarbonsäureanhydride oder entsprechende Polycarbonsäureester von niederen Alkoholen oder deren Gemische zur Herstellung der Polyesterpolyole verwendet werden.

Die Polycarbonsäuren können aliphatisch, cycloaliphatisch, araliphatisch, aromatisch oder heterocyclisch sein und ggf., z.B. durch Halogenatome, substituiert und/oder ungesättigt sein.

Als Beispiele hierfür seien genannt: Korksäure, Azelainsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Natrium-Sulfo-Isophthalsäure, Phthalsäureanhydrid, Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Hexahydrophthalsäureanhydrid, Tetrachlorphthalsäureanhydrid, Endomethylen-tetrahydrophthalsäureanhydrid, Glutarsäureanhydrid, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Alkenylbernsteinsäure, Fumarsäure, dimere Fettsäuren. Bevorzugt sind Dicarbonsäuren der allgemeinen Formel $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_y-\text{COOH}$, wobei y eine Zahl von 1 bis 20, bevorzugt eine gerade Zahl von 2 bis 20 ist, z.B. Bernsteinsäure, Adipinsäure, Dodecandicarbonsäure und Sebacinsäure.

Als Polyole für die Polyesterölherstellung kommen z.B. Ethylenglykol, Propan-1,2-diol, Propan-1,3-diol, Butan-1,3-diol, Butan-1,4-diol, Buten-1,4-diol, Butin-1,4-diol, Pentan-1,5-diol, Neopentylglykol, Bis-(hydroxymethyl)-cyclohexane wie 1,4-Bis-(hydroxymethyl)cyclohexan, 2-Methyl-propan-1,3-diol, Methylpentandiole, ferner Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Polyethylenglykol, Dipropylenglykol, Polypropylenglykol, Dibutylenglykol und Polybutylenglykole in Betracht. Bevorzugt sind Alkohole der allgemeinen Formel $\text{HO}-(\text{CH}_2)_x-\text{OH}$, wobei x eine Zahl von 1 bis 20, bevorzugt eine gerade Zahl von 2 bis 20 ist. Beispiele hierfür sind Ethylenglykol, Butan-1,4-diol, Hexan-1,6-diol, Octan-1,8-diol und Dodecan-1,12-diol. Weiterhin bevorzugt sind Neopentylglykol und Pentandiol-1,5.

Um erfindungsgemäß mindestens eine Struktureinheit $[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-]$ in das Polyesterol einzubringen, muß mindestens eine Aufbaukomponente des Polyesterols Ethylenglykol, ein Polyethylenglykol mit einer Molmasse zwischen 106 und 2000, bevorzugt zwischen 106 und 1000 und besonders bevorzugt zwischen 106 und 500, oder ein oben beschriebenes Copolymer von Ethylenoxid mit einem weiteren Alkylenoxid sein.

Geeignet sind auch Polyesterdiole auf Lacton-Basis, wobei es sich um Homo- oder Mischpolymerisate von Lactonen, bevorzugt um endständige Hydroxylgruppen aufweisende Anlagerungsprodukte von Lactonen an geeignete difunktionelle Startermoleküle

handelt. Als Lactone kommen bevorzugt solche in Betracht, die sich von Verbindungen der allgemeinen Formel $\text{HO}-(\text{CH}_2)_z\text{-COOH}$ ableiten, wobei z eine Zahl von 1 bis 20 ist und ein H-Atom einer Methyleinheit auch durch einen C_1 - bis C_4 -Alkylrest substituiert sein kann. Beispiele sind epsilon-Caprolacton, β -Propiolacton, γ -Butyrolacton und/oder

5 Methyl-epsilon-caprolacton sowie deren Gemische.

Geeignete Starterkomponenten sind z.B. die vorstehend als Aufbaukomponente für die Polyesterpolyole genannten niedermolekularen zweiwertigen Alkohole. Die entsprechenden Polymerisate des ϵ -Caprolactons sind besonders bevorzugt. Auch niedere

10 Polyesterdiole oder Polyetherdiole können als Starter zur Herstellung der Lacton-Polymerisate eingesetzt sein. Anstelle der Polymerisate von Lactonen können auch die entsprechenden, chemisch äquivalenten Polykondensate der den Lactonen entsprechenden Hydroxycarbonsäuren, eingesetzt werden.

15 Als Polyole b2) kommen sämtliche bekannten zwei- oder höherwertigen Alkohole in Betracht, soweit sie nicht unter die obige Liste der Polyole b1) fallen. Die Polyole b2) können also auch ein niedrigeres Molgewicht als 500 g/mol aufweisen sowie einen Anteil der Struktureinheiten $[-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}-]$, berechnet mit 42 g/mol, von weniger als 10 oder mehr als 90 Gew% aufweisen.

20 Beispiel sind Poly-THF mit einer Molmasse zwischen 162 und 1458, Poly-1,3-propan-diol mit einer Molmasse zwischen 134 und 1178, Poly-1,2-propandiol mit einer Molmasse zwischen 134 und 1178, Trimethylolbutan, Trimethylolpropan, Trimethylolethan, Glycerin, Ditrिमethylolpropan, Dipentaerythrit, Sorbit, Mannit, Diglycerol, Threitol, Erythrit, Adonit (Ribit), Arabit (Lyxit), Xylit, Dulcitol (Galactitol), Maltit, Isomalt und Polyesterole

25 und Polyetherole auf dieser Basis.

Ebenfalls möglich sind Polyester aus Ausgangsstoffen, wie sie oben genannt wurden. Ebenfalls können Polyole auf Basis OH-Gruppen funktionalisierter Polybutadiene, Polyacrylate, Polysiloxane und Polycarbonate als Monomere b2) eingesetzt werden.

30

Der Anteil der Struktureinheiten $[-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}-]$, berechnet mit 42 g/mol, an der Summe der Komponenten a) + b1) + b2) + b3) + b4) + c) beträgt erfindungsgemäß mindestens 3 Gew%, bevorzugt mindestens 5 Gew% und besonders bevorzugt mindestens 7,5 Gew%. In der Regel beträgt der Anteil nicht mehr als 90 Gew%, bevorzugt nicht mehr als 75 und besonders bevorzugt nicht mehr als 50 Gew%.

35

Beispiele geeigneter Monomere b3) sind Hydrazin, Hydrazinhydrat, Ethylendiamin, Propylendiamin, Diethylentriamin, Dipropylentriamin, Isophorondiamin, 1,4-Cyclohexyldiamin, Piperazin oder Thiole wie 1,2-Ethanthiol.

40

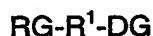
In untergeordneter Menge können auch monofunktionelle Monomere b4) mit einer gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppe eingesetzt werden. Ihr Anteil sollte 10 mol-% bzgl. NCO-Gruppen in der Komponente a) nicht überschreiten.

5 Beispiele für b4) sind Methanol, Ethanol, iso-Propanol, n-Propanol, n-Butanol, iso-Butanol, sek-Butanol, tert-Butanol, Ethylenglykolmonomethylether, Ethylenglykolmonoethylether, 1,3-Propandiolmonomethylether, n-Hexanol, n-Heptanol, n-Octanol, n-Decanol, n-Dodecanol (Laurylalkohol) und 2-Ethylhexanol.

10 Weiterhin kann noch mindestens eine ionische oder potentiell ionische Aufbaukomponente c) vorhanden sein. Bevorzugt werden die Polyurethane der erfindungsgemäßen Dispersionen jedoch ohne Komponenten c) aufgebaut.

15 Als Komponente c) kommen Verbindungen mit mindestens einer gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppe und mindestens einer dispergieraktiven Gruppe in Betracht.

Solche Verbindungen werden beispielsweise durch die allgemeine Formel



20

dargestellt, worin

RG mindestens eine gegen Isocyanat reaktive Gruppe bedeutet,

DG mindestens eine dispergieraktive Gruppe und

25 R¹ einen 1 bis 20 Kohlenstoffatome enthaltenden aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Rest.

30 Beispiele für RG sind -OH, -SH, -NH₂ oder -NHR², worin R² Methyl, Ethyl, *iso*-Propyl, n-Propyl, n-Butyl, *iso*-Butyl, *sek*-Butyl, *tert*-Butyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl sein kann.

35 Bevorzugt handelt es sich bei der Komponente c) z.B. um Mercaptoessigsäure, Mercaptopropionsäure, Thiomilchsäure, Mercaptobernsteinsäure, Glycin, Iminodiessigsäure, Sarkosin, Alanin, β-Alanin, Leucin, Isoleucin, Aminobuttersäure, Hydroxyessigsäure, Hydroxypivalinsäure, Milchsäure, Hydroxybernsteinsäure, Hydroxydecansäure, Dimethylolpropionsäure, Dimethylolbuttersäure, Ethylendiamintriessigsäure, Hydroxydodecansäure, Hydroxyhexadecansäure, 12-Hydroxystearinsäure, Aminonaphthalincarbonsäure, Hydroxethansulfonsäure, Hydroxypropansulfonsäure, Mercaptoethansulfonsäure, Mercaptopropansulfonsäure, Aminomethansulfonsäure, Taurin, Aminopropan-

40 sulfonsäure sowie deren Alkali- Erdalkali- oder Ammoniumsalze und besonders bevor-

zugt um die genannten Monohydroxycarbon- und -sulfonsäuren sowie Monoaminocarbon- und -sulfonsäuren.

5 Zur Herstellung der Dispersion werden die vorgenannten Säuren, falls es sich nicht schon um Salze handelt, teilweise oder vollständig neutralisiert, bevorzugt mit Alkalisalzen oder Aminen, bevorzugt tertiären Aminen.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Dispersion wird mittels Emulsionspolymerisation durchgeführt.

10

Bei diesen Verfahren wird in der Regel in einem ersten Schritt aus den Monomeren a) und b) sowie gegebenenfalls c), der notwendigen Menge an Emulgatoren und/oder Schutzkolloid, ggf. hydrophobem Zusatz und Wasser eine Mischung hergestellt und daraus eine Emulsion erzeugt.

15

Bevorzugt wird in einem ersten Schritt die organische Phase homogen hergestellt und in einem zweiten Schritt diese organische Phase in eine Wasserphase gegeben oder eine Wasserphase in die so hergestellte organische Phase gegeben.

20 Gleichermaßen bevorzugt kann man einen Teil der Aufbaukomponenten vorlegen und den restlichen Teil zudosieren. Bevorzugt werden die Aufbaukomponenten a) und solche mit einem Molgewicht über 500 g/mol vorgelegt und die restlichen Aufbaukomponenten zugegeben, besonders bevorzugt kann man die Aufbaukomponenten b1) vorlegen und die restlichen Aufbaukomponenten zugeben.

25

Erfindungsgemäß ist in der so hergestellten Dispersion die mittlere Teilchengröße (z-Mittelwert), gemessen mittels dynamischer Lichtstreuung mit dem Malvern® Autosizer 2 C, im allgemeinen <1000 nm, bevorzugt <500 nm und besonders bevorzugt < 100 nm. Im Normalfall beträgt der Durchmesser 20 bis 80 nm.

30

Zur Erzeugung der Emulsion ist erfindungsgemäß ein Energieeintrag von nicht mehr als 10^8 W/m³ erforderlich.

35 Zweckmäßig ist es, die Herstellung der Emulsion so schnell durchzuführen, daß die Emulgierzeit klein im Vergleich zur Reaktionszeit der Monomere untereinander und mit Wasser ist.

Eine bevorzugte Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, das man die Gesamtmenge der Emulsion unter Kühlen auf Temperaturen unterhalb von Raumtemperatur herstellt. Bevorzugt wird die Emulsionsherstellung in weniger als 10

40

in bewerkstelligt. Durch Erhöhung der Temperatur der Emulsion unter Rühren wird der Umsatz vervollständigt. Die Reaktionstemperaturen liegen zwischen Raumtemperatur und 120° C, bevorzugt zwischen 60° und 100° C. Falls erforderlich kann Druck angelegt werden, um leicht siedende Komponenten flüssig zu halten.

5

Generell werden bei der Erzeugung von Emulsionen ionische und/oder nichtionische Emulgatoren und/oder Schutzkolloide bzw. Stabilisatoren als grenzflächenaktive Verbindungen verwendet.

- 10 Eine ausführliche Beschreibung geeigneter Schutzkolloide findet sich in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, S. 411 bis 420. Als Emulgatoren kommen sowohl anionische, kationische als auch nichtionische Emulgatoren in Betracht. Vorzugsweise werden als begleitende grenzflächenaktive Substanzen ausschließlich Emulgatoren
- 15 eingesetzt, deren Molekulargewichte im Unterschied zu den Schutzkolloiden üblicherweise unter 2000 g/mol liegen. Selbstverständlich müssen im Falle der Verwendung von Gemischen grenzflächeaktiver Substanzen die Einzelkomponenten miteinander verträglich sein, was im Zweifelsfall anhand weniger, einfacher Vorversuche überprüft werden kann. Vorzugsweise werden anionische und nichtionische Emulgatoren als
- 20 grenzflächenaktive Substanzen verwendet. Gebräuchliche begleitende Emulgatoren sind z.B. ethoxylierte Fettalkohole (EO-Grad: 3 bis 50, Alkylrest: C₈- bis C₃₆), ethoxylierte Mono-, Di- und Tri- Alkylphenole (EO-Grad: 3 bis 50, Alkylrest: C₄- bis C₉), Alkalimetallsalze von Dialkylestern der Sulfobernsteinsäure sowie Alkali- und/oder -Ammoniumsalze von Alkylsulfaten (Alkylrest: C₈-bis C₁₂), von ethoxylierten Alkanolen (EO-Grad: 4 bis 30, C₉), von Alkylsulfonsäuren (Alkylrest: C₁₂- bis C₁₈) und von Alkylarsulfonsäuren (Alkylrest: C₉- bis C₁₈).
- 25

Geeignete Emulgatoren finden sich auch in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie Band 14/1, Makromolekulare Stoffe, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1961, 30 Seiten 192 bis 208.

Handelsnamen von Emulgatoren sind z.B. Dowfax® 2 A1 der Firma Dow, Emulan® NP 50, Emulan® OG, Emulgator 825 und Emulgator 825 S, Nekanil® 904 S der Firma BASF, Texapon® NSO der Firma Henkel Corporation, Lumiten® 1-RA und Lumiten E 3065 der Firma BASF, Dextrol® OC 50 der Firma AVEBE GmbH, Steinapol NLS der Firma Goldschmidt REWO GmbH etc.

35

Bezogen auf die in der wäßrigen Emulsion enthaltende Menge an Monomeren liegt diese Emulgatorenmenge in der Regel im Bereich von 0,1 bis 10 Gew.-%. Wie bereits 40 erwähnt, können den Emulgatoren Schutzkolloide an die Seite gegeben werden, die

die disperse Verteilung der letztlich resultierenden wäßrigen Polymerisattdispersion zu stabilisieren vermögen. Unabhängig von der eingesetzten Emulgatormenge können die Schutzkolloide in Mengen bis zu 50 Gew.-%, beispielsweise in Mengen von 1 bis 30 Gew.-% bezogen auf die Monomere eingesetzt werden.

5

Als Costabilisatoren als hydrophober Zusatzstoff können den Monomeren Stoffe in Mengen von 0,01 Gew.% bis 10 Gew.%, bevorzugt 0,1 – 1 Gew%, zugesetzt werden, die eine Löslichkeit in Wasser von weniger als 5×10^{-5} , bevorzugt 5×10^{-7} g/l aufweisen. Beispiele sind Kohlenwasserstoffe wie Hexadecan, halogenierte Kohlenwasserstoffe, Silane, Siloxane, hydrophobe Öle (Olivenöl), Farbstoffe etc. An ihrer Stelle können auch blockierte Polyisocyanate die Funktion des Hydrophobs übernehmen.

10

Bevorzugt wird die Reaktion in Gegenwart eines Katalysators durchgeführt.

15

In einer bevorzugten Ausführung wird zunächst eine Mischung aus den Monomeren, Emulgatoren und/oder Schutzkolloiden, sowie gegebenenfalls hydrophobem Zusatz und Wasser hergestellt. Dann wird eine Emulsion erzeugt und diese unter Rühren erwärmt. Nach Erreichen der erforderlichen Reaktionstemperatur wird der Katalysator über die Wasserphase zugegeben. Besonders bevorzugt wird ein hydrophober Katalysator über die Wasserphase zugesetzt. Die Wasserlöslichkeit des hydrophoben Katalysators liegt vorzugsweise bei ≤ 1 g/l.

20

Selbstverständlich kann der Katalysator aber auch schon in die Ölphase der Emulsion, d. h. in die Monomerphase, gegeben werden, bevor dispergiert wird oder sofort nach der Herstellung der Emulsion zur Wasserphase gegeben werden. Anschließend wird unter Rühren erwärmt.

25

Als Katalysatoren kommen prinzipiell alle in der Polyurethanchemie üblicherweise verwendeten Katalysatoren in Betracht.

30

Diese sind beispielsweise organische Amine, insbesondere tertiäre aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Amine, und/oder Lewis-saure organische Metallverbindungen. Als Lewis-saure organische Metallverbindungen kommen z.B. Zinnverbindungen in Frage, wie beispielsweise Zinn(II)-salze von organischen Carbonsäuren, z.B. Zinn(II)-acetat, Zinn(II)-octoat, Zinn(II)-ethylhexoat und Zinn(II)-laurat und die Dialkylzinn(IV)-salze von organischen Carbonsäuren, z.B. Dimethylzinn-diacetat, Dibutylzinn-diacetat, Dibutylzinn-dibutytrat, Dibutylzinn-bis(2-ethylhexanoat), Dibutylzinn-dilaurat, Dibutylzinn-maleat, Dioctylzinn-dilaurat und Dioctylzinn-diacetat. Auch Metallkomplexe wie Acetylacetonate des Eisens, Titans, Aluminiums, Zirkons, Mangans, Nickels und

35

Cobalts sind möglich. Weitere Metallkatalysatoren werden von Blank et al. in Progress in Organic Coatings, 1999, Vol. 35, Seiten 19-29 beschrieben.

- 5 Bevorzugte Lewis-saure organische Metallverbindungen sind Dimethylzinn-diacetat, Dibutylzinn-dibutyrat, Dibutylzinn-bis(2-ethylhexanoat), Dibutylzinn-dilaurat, Diocetylzinn-dilaurat, Zirkon-Acetylacetonat und Zirkon-2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptandionat.

- 10 Auch Wismut- und Cobaltkatalysatoren sowie Cäsiumsalze können als hydrophobe Katalysatoren eingesetzt werden. Als Cäsiumsalze kommen dabei solche Verbindungen in Betracht, in denen folgende Anionen eingesetzt werden: F^- , Cl^- , ClO^- , ClO_3^- , ClO_4^- , Br^- , I^- , JO_3^- , CN^- , OCN^- , NO_2^- , NO_3^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} , S^{2-} , SH^- , HSO_3^- , SO_3^{2-} , HSO_4^- , SO_4^{2-} , $S_2O_2^{2-}$, $S_2O_4^{2-}$, $S_2O_5^{2-}$, $S_2O_6^{2-}$, $S_2O_7^{2-}$, $S_2O_8^{2-}$, $H_2PO_2^-$, $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} , $P_2O_7^{4-}$, $(OC_nH_{2n+1})^-$, $(C_nH_{2n-1}O_2)^-$, $(C_nH_{2n-3}O_2)^-$ sowie $(C_{n+1}H_{2n-2}O_4)^{2-}$, wobei n für die Zahlen 1 bis 20 steht.

- 15 Bevorzugt sind dabei Cäsiumcarboxylate, bei denen das Anion den Formeln $(C_nH_{2n-1}O_2)^-$ sowie $(C_{n+1}H_{2n-2}O_4)^{2-}$ mit n gleich 1 bis 20, gehorcht. Besonders bevorzugte Cäsiumsalze weisen als Anionen Monocarboxylate der allgemeinen Formel $(C_nH_{2n-1}O_2)^-$ auf, wobei n für die Zahlen 1 bis 20 steht. Hierbei sind insbesondere zu
20 erwähnen Formiat, Acetat, Propionat, Hexanoat und 2-Ethylhexanoat.

- Als übliche organische Amine seien beispielhaft genannt: Triethylamin, 1,4-Diazabicyclo-[2,2,2]-octan, Tributylamin, Dimethylbenzylamin, N,N,N',N'-Tetramethylethylen-diamin, N,N,N',N'-Tetramethylbutandiamin, N,N,N',N'-Tetramethylhexan-1,6-diamin,
25 Dimethylcyclohexylamin, Dimethyldodecylamin, Pentamethyldipropylentriamin, Pentamethyldiethylentriamin, 3-Methyl-6-dimethylamino-3-azapentol, Dimethylaminopropylamin, 1,3-Bisdimethylaminobutan, Bis-(2-dimethylaminoethyl)ether, N-Ethylmorpholin, N-Methylmorpholin, N-Cyclohexylmorpholin, 2-Dimethylaminoethoxyethanol, Dimethylethanolamin, Tetramethylhexamethylen-diamin, Dimethylamino-N-methylethanolamin,
30 N-Methylimidazol, N-Formyl-N,N'-dimethylbutylendiamin, N-Dimethyl-aminoethylmorpholin, 3,3'-Bis-dimethylamino-di-n-propylamin und/oder 2,2'-Dipiparazindiisopropylether, Dimethylpiparazin, Tris-(N,N-dimethylaminopropyl)-s-hexahydrotriazin, Imidazole wie 1,2-Dimethylimidazol, 4-Chlor-2,5-dimethyl-1-(N-methylaminoethyl)-imidazol, 2-Aminopropyl-4,5-dimethoxy-1-methylimidazol, 1-Aminopropyl-2,4,5-tributylimidazol, 1-Aminoethyl-4-hexylimidazol, 1-Aminobutyl-2,5-dimethylimidazol, 1-(3-Aminopropyl)-2-ethyl-4-methylimidazol, 1-(3-Aminopropyl)imidazol und/oder 1-(3-Aminopropyl)-2-methylimidazol.

- 40 Bevorzugte organische Amine sind Trialkylamine mit unabhängig voneinander zwei C_1 - bis C_4 -Alkylresten und einem Alkyl- oder Cycloalkylrest mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen,

beispielsweise Dimethyl-C₄-C₁₅-Alkylamin wie Dimethyldodecylamin oder Dimethyl-C₃-C₈-Cycloalkylamin. Ebenfalls bevorzugte organische Amine sind bicyclische Amine, die gegebenenfalls ein weiteres Heteroatom wie Sauerstoff oder Stickstoff enthalten können, wie beispielsweise 1,4-Diazabicyclo-[2,2,2]-octan.

5

Selbstverständlich können auch Gemische aus zwei oder mehreren der genannten Verbindungen als Katalysatoren eingesetzt werden.

Die Katalysatoren werden vorzugsweise in einer Menge von 0,0001 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt in einer Menge von 0,001 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der eingesetzten Monomere, eingesetzt.

Die Polyurethan-Dispersionen können handelsübliche Hilfs- und Zusatzstoffe wie Treibmittel, Entschäumer, Emulgatoren, Verdickungsmittel, Vernetzer, Füllstoffe, Thixotropiermittel, Farbmittel wie Farbstoffe und Pigmente, Antioxidantien, Oxidationsinhibitoren, Stabilisatoren, Aktivatoren (Beschleuniger), Entgasungsmittel, Glanzmittel, antistatische Agentien, Flammenschutzmittel, Verlaufshilfsmittel, Bindemittel, Antischaummittel, Duftstoffe, oberflächenaktive Agentien, Viskositätsmodifikatoren, Weichmacher, Plastifizierer, klebrigmachende Harze (Tackifier), Chelatbildner oder Verträglichkeitsmittel (compatibilizer) enthalten.

Die erfindungsgemäße Dispersion wird zur Herstellung von wäßrigen Beschichtungstoffen, Klebstoffen und Dichtungsmassen verwendet, beispielsweise zur Beschichtung von Holz, Holz furnier, Papier, Pappe, Karton, Textil, Leder, Vlies, Kunststoffoberflächen, Glas, Keramik, mineralische Baustoffe, Metalle oder beschichtete Metalle. Sie kann auch zur Herstellung von Filmen oder Folien, sowie zum Imprägnieren von z.B. Textilien oder Leder verwendet werden, als Dispergiemittel und Pigmentanreibemittel, als Primer und Haftvermittler, Hydrophobiermittel sowie als Waschmittelzusatz und als Zusatz in kosmetischen Zubereitungen. Weiterhin können die erfindungsgemäßen Dispersionen zur Herstellung von Formkörpern oder Hydrogelen, z.B. für optische Linsen verwendet werden.

Ferner können die erfindungsgemäßen Dispersionen als Saat in der Durchführung einer Saatpolymerisation eingesetzt werden. Dazu können die erfindungsgemäßen Dispersionen beispielsweise in einem Reaktor emulgiert und zur Reaktion gebracht werden und im Anschluß kann die Polymerisation durchgeführt werden, für die die erfindungsgemäßen Dispersionen als Saat dienen (in situ Saat). Es können die erfindungsgemäßen Dispersionen selbstverständlich auch gesondert hergestellt werden, in einem Reaktor vorgelegt werden und die Saatpolymerisation anschließend gestartet werden.

40

Die Durchführung solcher Saatpolymerisationen ist dem Fachmann bekannt und beispielsweise beschrieben in Baumstark und Schwartz, Dispersionen für Bautenfarben, Vincentz Verlag 2001 S.42 und Encyclopedia of polymer science and technology, plastics, resins, rubbers fibers, Vol 5, J.Wiley and Sons, New York 1966, Seite 847.

5

Bevorzugt wird die Saatpolymerisation so durchgeführt, wie beschrieben in US 5,189,107, Spalte 2, Z. 29 bis Sp. 9, Z. 55 oder in WO 97/12921 ab S. 3, Z. 19 und dort bevorzugt wie beschrieben in S. 22, Z. 9 bis S. 23, Z. 8. Auf die Offenbarung in diesen beiden Dokumenten sei hiermit ausdrücklich Bezug genommen und sie seien Bestandteil der vorliegenden Beschreibung.

10

Im folgenden wird die Erfindung anhand von Beispielen näher beschrieben.

In dieser Schrift verwendete ppm- und Prozentangaben beziehen sich, falls nicht anders angegeben, auf Gewichtsprozente und -ppm.

15

Beispiele

Beispiel 1:

20

9,5 g eines Blockcopolymers aus Propylenoxid (PO) und Ethylenoxid (EO) (endständig) mit 21,3 Gew% EO und einer OH-Zahl gem. DIN 53240 (OHZ) von 26,7 mg KOH/g werden mit 1,07 g 3-Methyl-pentandiol-1,5 und 2,5 g Isophorondiisocyanat (IPDI) gemischt. Die Ölphase wird in 28,8 g vollentsalztem (VE) Wasser mit 3,4 g Steinapol NLS 15%ig der Firma Goldschmidt REWO GmbH mit einem Magnetrührer bei 750 Upm gerührt. Nach 10 min ist die Mischung homogen. Die Emulsion wird auf 50°C erwärmt und 2 Tropfen Dibutylzinndilaurat (DBTL) zugegeben. Nach 5 h wird über 40 µm filtriert und der Feststoffgehalt zu 28,8% bestimmt. Die Teilchengröße beträgt 35,5 nm .

25

Beispiel 2:

30

8,7 g eines Blockcopolymers aus PO und EO (endständig) mit 13 Gew% EO und einer OHZ von 35,2 mgKOH/g werden mit 1,29 g 3-Methyl-pentandiol-1,5 und 3 g IPDI gemischt. Die Ölphase wird in 28,7 g VE-Wasser mit 3,4 g Steinapol NLS 15%ig gerührt. Nach 10 min ist die Mischung homogen. Die Emulsion wird auf 50°C erwärmt und 2 Tropfen DBTL zugegeben. Nach 5 h wird über 40 µm filtriert und der Feststoffgehalt zu 28,1 % bestimmt. Die Teilchengröße beträgt 45,8 nm .

35

Beispiel 3

12 g eines Blockcopolymers aus PO und EO(endständig) mit 21,3 Gew% EO und einer OHZ von 26,7 mgKOH/g werden mit 0,13 g Butandiol-1,4 und 1,07 g 4,4'-/2,4'-Methy-
5 lendi(phenylisocyanat) (MDI) gemischt. Die Ölphase wird in 29 g VE-Wasser mit 3,5 g Steinapol NLS 15%ig gerührt. Nach 10 min ist die Mischung homogen. Die Emulsion wird auf 50°C erwärmt und 2 Tropfen DBTL zugegeben. Nach 5 h wird über 40 µm fil-
triert und der Feststoffgehalt zu 28,1 % bestimmt. Die Teilchengröße beträgt 156 nm .

10 Beispiel 4

7 g eines Blockcopolymers aus PO und EO(endständig) mit 18,6 Gew% EO und einer OHZ von 55,2 mg KOH/g werden mit 1,6 g 3-Methyl-1,5-pentandiol, 0,31 g Hexadecan und 3,8 g IPDI gemischt. Die Ölphase wird in 28,1 g VE-Wasser mit 3,3 g Steinapol
15 NLS 15%ig gerührt. Nach 10 min ist die Mischung homogen. Die Emulsion wird auf 60°C erwärmt und 2 Tropfen K-Kat XC-6212 von King Industries zugegeben. Nach 5 h wird über 40 µm filtriert und der Feststoffgehalt zu 28,2 bestimmt. Die Teilchengröße beträgt 31,2 nm .

Beispiel 5: Herstellung eines Polyesterdiols:

20

328,7 g Isophthalsäure, 1003,4 g Adipinsäure, 351,7 g Neopentylglykol, 605,5 g He-
xandiol-1,6 und 1024,5 g Polyethylenglykol 400 werden eingewogen, aufgeschmolzen und bei max 232°C bis zu einer Säurezahl von 5,5 mg/g gefahren. Das Material wird
bei 80°C abgelassen.

25

Säurezahl: 5,11 mg KOH/g gemäß DIN 53402
OH-Zahl: 87,7 mg KOH/g gemäß DIN 53240

Beispiel 6:

30

25,7 g des Polyesterdiols aus Beispiel 5 werden mit 3,6 g Butandiol-1,4 und 13,4 g IPDI gemischt. Die Ölphase wird in 97 g VE-Wasser mit 5,7g Steinapol NLS 15%ig gerührt. Nach 10 min ist die Mischung homogen. Die Emulsion wird auf 60°C erwärmt und 6 Tropfen DBTL zugegeben. Nach 5 h wird über 40µ filtriert und der Feststoffge-
35 halt zu 27% bestimmt. Die Teilchengröße beträgt 65,6 nm .

Beispiel 7:

- 5 9,6 g eines Blockcopolymers aus PO und EO (endständig) mit 21,3 Gew% EO und einer OHZ von 26,7 mgKOH/g werden mit 0,95 g Neopentylglykol und 2,54 g IPDI gemischt. Die Ölphase wird in 28,8 g VE-Wasser mit 3,5 g Steinapol NLS 15%ig gerührt. Nach 10 min ist die Mischung homogen. Die Emulsion wird auf 50°C erwärmt und 2 Tropfen DBTL zugegeben. Nach 5 h wird über 40 μ m filtriert und der Feststoffgehalt zu 26,9 % bestimmt. Die Teilchengröße beträgt 76,7 nm .

10 **Beispiel 8:**

- 15 8,7 g eines Blockcopolymers aus PO und EO (endständig) mit 13 Gew% EO und einer OHZ von 35,2 mgKOH/g werden mit 1,14 g Neopentylglykol und 3 g IPDI gemischt. Die Ölphase wird in 28,3 g VE-Wasser mit 3,4 g Steinapol NLS 15%ig gerührt. Nach 10 min ist die Mischung homogen. Die Emulsion wird auf 50°C erwärmt und 2 Tropfen DBTL zugegeben. Nach 5 h wird über 40 μ m filtriert und der Feststoffgehalt zu 27,3 % bestimmt. Die Teilchengröße beträgt 50,2 nm .

Patentansprüche

- 1) Wäßrige Primärdispersion, enthaltend mindestens ein Polyurethan, erhältlich durch Umsetzung
- 5 a) mindestens eines Polyisocyanats,
b1) mindestens eines Polyols, das die Struktureinheit $[-CH_2-CH_2-O-]$ ein- oder mehrfach aufweist,
b2) gegebenenfalls mindestens eines Polyols, das ein anderes als b1) ist,
b3) gegebenenfalls mindestens einer Verbindung, die mindestens zwei gegen-
10 über Isocyanat reaktive Gruppen, ausgewählt aus Thiol-, primären und sekundären Aminogruppen, aufweist,
b4) gegebenenfalls mindestens ein monofunktionelles Monomer mit einer gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppe und
c) gegebenenfalls mindestens eine ionische oder potentiell ionische Aufbau-
15 komponente,
dadurch gekennzeichnet, daß
der Anteil der Struktureinheiten $[-CH_2-CH_2-O-]$, berechnet mit 42 g/mol, an dem Polyol b1) von 10 bis 90 Gew% ausmacht und
der Anteil der Struktureinheiten $[-CH_2-CH_2-O-]$, berechnet mit 42 g/mol, an
20 der Summe der Komponenten a) + b1) + b2) + b3) + b4) + c) mindestens 3 Gew% ausmacht.
- 2) Primärdispersion gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Molekulargewicht des Polyols b1) mindestens 500 g/mol beträgt.
- 25 3) Primärdispersion gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Polyol b1) um ein Ethylenoxid und Propylenoxid enthaltendes Copolymer handelt.
- 30 4) Primärdispersion gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Copolymer um ein Block-Copolymer handelt.
- 5) Primärdispersion gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyol b1) mindestens eine endständige Struktureinheit
35 $-CH_2-O-H$ aufweist.
- 6) Primärdispersion gemäß Anspruch 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Polyol b1) um ein Polyesterol handelt.

- 7) Primärdispersion gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die mittlere Teilchengröße, gemessen mittels dynamischer Lichtstreuung mit dem Malvern® Autosizer 2 C unter 100 nm beträgt.
- 5 8) Verfahren zur Herstellung einer Primärdispersion gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponenten a), b1), gegebenenfalls b2), gegebenenfalls b3) und gegebenenfalls b4) in Gegenwart von Wasser umgesetzt werden.
- 10 9) Verfahren zur Herstellung einer Primärdispersion gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Dispergierung mit Scherkräften unter 10^8 W/cm³ erfolgt.
- 15 10) Verwendung von Primärdispersionen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 in wäßrigen Beschichtungsstoffen, Klebstoffen und Dichtungsmassen, zur Beschichtung von Holz, Holz furnier, Papier, Pappe, Karton, Textil, Leder, Vlies, Kunststoffoberflächen, Glas, Keramik, mineralischen Baustoffen, Metallen oder beschichteten Metallen, in der Herstellung von Filmen oder Folien, zum Imprägnieren von Textilien oder Leder, als Dispergiermittel, als Pigmentanreibemittel, 20 als Primer, als Haftvermittler, als Hydrophobiermittel, als Waschmittelzusatz oder als Zusatz in kosmetischen Zubereitungen oder zur Herstellung von Formkörpern oder Hydrogelen und als Saat in der Durchführung einer Saatspolymerisation.

GEÄNDERTE ANSPRÜCHE

[beim Internationalen Büro am 22 September. 2004 (22.09.04) eingegangen,
ursprünglicher Anspruch 1 geändert]

- 1) Wäßrige Primärdispersion, enthaltend mindestens ein Polyurethan, erhältlich durch Umsetzung
- 5 a) mindestens eines Polyisocyanats,
b1) mindestens eines Polyols, das die Struktureinheit $[-CH_2-CH_2-O-]$ ein- oder mehrfach aufweist, wobei die Struktureinheit $[-CH_2-CH_2-O-]$ aus einer Aufbaukomponente, ausgewählt aus der Gruppe umfassend Ethylenglykol, Polyethylenglykol mit einer Molmasse zwischen 106 und 2000 und Ethylenoxid, stammt,
- 10 b2) gegebenenfalls mindestens eines Polyols, das ein anderes als b1) ist,
b3) gegebenenfalls mindestens einer Verbindung, die mindestens zwei gegenüber Isocyanat reaktive Gruppen, ausgewählt aus Thiol-, primären und sekundären Aminogruppen, aufweist,
- 15 b4) gegebenenfalls mindestens ein monofunktionelles Monomer mit einer gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppe und
c) gegebenenfalls mindestens eine ionische oder potentiell ionische Aufbaukomponente,
dadurch gekennzeichnet, daß
- 20 der Anteil der Struktureinheiten $[-CH_2-CH_2-O-]$, berechnet mit 44 g/mol, an dem Polyol b1) von 10 bis 90 Gew% ausmacht und
der Anteil der Struktureinheiten $[-CH_2-CH_2-O-]$, berechnet mit 44 g/mol, an der Summe der Komponenten a) + b1) + b2) + b3) + b4) + c) mindestens 3 Gew% ausmacht.
- 25 2) Primärdispersion gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Molekulargewicht des Polyols b1) mindestens 500 g/mol beträgt.
- 30 3) Primärdispersion gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Polyol b1) um ein Ethylenoxid und Propylenoxid enthaltendes Copolymer handelt.
- 4) Primärdispersion gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Copolymer um ein Block-Copolymer handelt.
- 35 5) Primärdispersion gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyol b1) mindestens eine endständige Struktureinheit $-CH_2-O-H$ aufweist.

- 6) Primärdispersion gemäß Anspruch 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Polyol b1) um ein Polyesterol handelt.
- 5 7) Primärdispersion gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die mittlere Teilchengröße, gemessen mittels dynamischer Lichtstreuung mit dem Malvern® Autosizer 2 C unter 100 nm beträgt.
- 8) Verfahren zur Herstellung einer Primärdispersion gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponenten a), b1), gegebenenfalls b2), gegebenenfalls b3) und gegebenenfalls b4) in Gegenwart von Wasser umgesetzt werden.
- 10 9) Verfahren zur Herstellung einer Primärdispersion gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Dispergierung mit Scherkräften unter 10^8 W/cm³ erfolgt.
- 15 10) Verwendung von Primärdispersionen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 in wäßrigen Beschichtungsstoffen, Klebstoffen und Dichtungsmassen, zur Beschichtung von Holz, Holzfurnier, Papier, Pappe, Karton, Textil, Leder, Vlies, Kunststoffoberflächen, Glas, Keramik, mineralischen Baustoffen, Metallen oder beschichteten Metallen, in der Herstellung von Filmen oder Folien, zum Imprägnieren von Textilien oder Leder, als Dispergiemittel, als Pigmentanreibemittel, als Primer, als Haftvermittler, als Hydrophobiermittel, als Waschmittelzusatz oder als Zusatz in kosmetischen Zubereitungen oder zur Herstellung von Formkörpern oder Hydrogelen und als Saat in der Durchführung einer Saatchpolymerisation.
- 20
- 25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/004819

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08G18/08 C08G18/75 C08G18/24 C08G18/48 C08G18/42
C08G18/66

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	WO 2004/026932 A (ANTONIETTI MARKUS ; MAX PLANCK GESELLSCHAFT (DE); BASF AG (DE); LICHT) 1 April 2004 (2004-04-01) examples 1,2	1,2,5, 7-10
P, X	WO 03/083004 A (LOECKEN WILMA ; LICHT ULRIKE (DE); BASF COATINGS AG (DE); DEUTRICH SUS) 9 October 2003 (2003-10-09) claims 1,25; example 1	1,2,5-10
X	WO 02/064657 A (ANTONIETTI MARKUS ; MAX PLANCK GESELLSCHAFT (DE); BASF AG (DE); TIARKS) 22 August 2002 (2002-08-22) cited in the application claim 1; example 1	1,5,7-10
-/--		



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *8* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 August 2004

Date of mailing of the international search report

20/08/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Lanz, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/004819

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 639 315 A (RODRIGUEZ JAIME) 1 February 1972 (1972-02-01) claim 1; examples 1,2	1,2,5-10
A	US 2002/165314 A1 (SOLIS RUBEN ET AL) 7 November 2002 (2002-11-07) the whole document	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP2004/004819

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2004026932 A	01-04-2004	DE 10241294 A1 WO 2004026932 A1	18-03-2004 01-04-2004
WO 03083004 A	09-10-2003	DE 10213970 A1 WO 03083004 A1	23-10-2003 09-10-2003
WO 02064657 A	22-08-2002	DE 10107494 A1 BR 0207686 A WO 02064657 A1 EP 1368397 A1 JP 2004518017 T NO 20033613 A US 2004077777 A1	22-08-2002 23-03-2004 22-08-2002 10-12-2003 17-06-2004 14-10-2003 22-04-2004
US 3639315 A	01-02-1972	NONE	
US 2002165314 A1	07-11-2002	US 2002010262 A1 AT 204886 T AU 750396 B2 AU 6558198 A BR 9807257 A CA 2281584 A1 CN 1129619 B DE 69801494 D1 DE 69801494 T2 EP 0971966 A1 ES 2159942 T3 HU 0001800 A2 ID 23444 A JP 2001516384 T NO 994496 A PL 335694 A1 TR 9902163 T2 TW 464659 B WO 9841554 A1 ZA 9802198 A	24-01-2002 15-09-2001 18-07-2002 12-10-1998 02-05-2000 24-09-1998 03-12-2003 04-10-2001 18-04-2002 19-01-2000 16-10-2001 28-10-2000 20-04-2000 25-09-2001 16-09-1999 08-05-2000 21-04-2000 21-11-2001 24-09-1998 17-12-1999

INTERNATIONALES RESEARCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/004819

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08G18/08 C08G18/75 C08G18/24 C08G18/48 C08G18/42
C08G18/66

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	WO 2004/026932 A (ANTONIETTI MARKUS ; MAX PLANCK GESELLSCHAFT (DE); BASF AG (DE); LICHT) 1. April 2004 (2004-04-01) Beispiele 1,2	1,2,5, 7-10
P,X	WO 03/083004 A (LOECKEN WILMA ; LICHT ULRIKE (DE); BASF COATINGS AG (DE); DEUTRICH SUS) 9. Oktober 2003 (2003-10-09) Ansprüche 1,25; Beispiel 1	1,2,5-10
X	WO 02/064657 A (ANTONIETTI MARKUS ; MAX PLANCK GESELLSCHAFT (DE); BASF AG (DE); TIARKS) 22. August 2002 (2002-08-22) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 1; Beispiel 1	1,5,7-10
	-/-	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

9. August 2004

Absenddatum des Internationalen Recherchenberichts

20/08/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5618 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Lanz, S

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 3 639 315 A (RODRIGUEZ JAIME) 1. Februar 1972 (1972-02-01) Anspruch 1; Beispiele 1,2	1,2,5-10
A	US 2002/165314 A1 (SOLIS RUBEN ET AL) 7. November 2002 (2002-11-07) das ganze Dokument	1-10

INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/004819

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2004026932 A	01-04-2004	DE 10241294 A1 WO 2004026932 A1	18-03-2004 01-04-2004
WO 03083004 A	09-10-2003	DE 10213970 A1 WO 03083004 A1	23-10-2003 09-10-2003
WO 02064657 A	22-08-2002	DE 10107494 A1 BR 0207686 A WO 02064657 A1 EP 1368397 A1 JP 2004518017 T NO 20033613 A US 2004077777 A1	22-08-2002 23-03-2004 22-08-2002 10-12-2003 17-06-2004 14-10-2003 22-04-2004
US 3639315 A	01-02-1972	KEINE	
US 2002165314 A1	07-11-2002	US 2002010262 A1 AT 204886 T AU 750396 B2 AU 6558198 A BR 9807257 A CA 2281584 A1 CN 1129619 B DE 69801494 D1 DE 69801494 T2 EP 0971966 A1 ES 2159942 T3 HU 0001800 A2 ID 23444 A JP 2001516384 T NO 994496 A PL 335694 A1 TR 9902163 T2 TW 464659 B WO 9841554 A1 ZA 9802198 A	24-01-2002 15-09-2001 18-07-2002 12-10-1998 02-05-2000 24-09-1998 03-12-2003 04-10-2001 18-04-2002 19-01-2000 16-10-2001 28-10-2000 20-04-2000 25-09-2001 16-09-1999 08-05-2000 21-04-2000 21-11-2001 24-09-1998 17-12-1999